

Difraksi Neutron Untuk Penelitian Struktur Bahan Magnetik (Andika Fajar)

Akreditasi LIPI Nomor : 536/D/2007

Tanggal 26 Juni 2007

DIFRAKSI NEUTRON UNTUK PENELITIAN STRUKTUR BAHAN MAGNETIK

Andika Fajar, H.M. Rahardjo, A. Purwanto dan Eddy Santoso

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspptek Serpong 15314, Tangerang, Banten

ABSTRAK

DIFRAKSI NEUTRON UNTUK PENELITIAN STRUKTUR BAHAN MAGNETIK. Difraksi neutron merupakan peralatan yang penting dalam menentukan struktur magnetik dari bahan kristalin. Makalah ini menjelaskan pemanfaatan difraktometer neutron serbuk resolusi tinggi yang terdapat di BATAN, yang didedikasikan untuk penelitian struktur. Diperlihatkan juga hasil pengukuran pola difraksi neutron pada cuplikan MnO dan MnF₂ di atas dan di bawah suhu Neel. Pola difraksi di bawah suhu Neel memperlihatkan munculnya puncak-puncak *Bragg* baru yang disebabkan oleh struktur magnetik sebagai tambahan dari puncak *Bragg* nuklir.

Kata kunci : Difraksi neutron, Struktur magnetik, MnO, MnF₂

ABSTRACT

NEUTRON DIFFRACTION FOR MAGNETIC MATERIAL STRUCTURE INVESTIGATION. Neutron diffraction is a versatile tool to investigate magnetic structure of crystalline materials. This paper explains the utility of the high resolution powder diffractometer installed at neutron guide hall – BATAN which dedicated for structure investigation. The results of diffraction pattern measurements of MnO and MnF₂ samples at room temperature and below the Neel temperature has been shown. The diffraction patterns below the Neel temperature show the emerging of new *Bragg* peaks due the contribution of magnetic structure in addition the *Bragg* nuclear reflections.

Key words : Neutron diffraction, Magnetic structure, MnO, MnF₂

PENDAHULUAN

Difraksi merupakan metode yang secara luas digunakan untuk mempelajari struktur atomik bahan. baik menggunakan elektron untuk mengetahui struktur pada lapisan tipis atau bagian yang dekat dengan permukaan bahan, maupun sinar X dan neutron yang merupakan alat pilihan untuk melihat dalam keadaan *bulk*. Difraksi sinar-X lebih umum digunakan karena instrumentasi lebih banyak tersedia dari berbagai perusahaan pembuat. Ada situasi tertentu dimana neutron merupakan pilihan yang lebih baik, sebagaimana juga ada kondisi dimana penggunaan bersama difraksi neutron dan sinar X akan memberikan keuntungan.

Pada difraksi neutron, neutron berinteraksi dengan inti atom bahan. Karena neutron memiliki momen magnetik, neutron dapat berinteraksi dengan momen magnetik pada atom dengan elektron yang tidak berpasangan. Bila bahan kristalin dengan struktur magnetik yang teratur seperti bahan feromagnetik atau antiferomagnetik ditempatkan di dalam berkas neutron, akan menghasilkan puncak *Bragg* magnetik disebabkan struktur magnetik sebagai tambahan dari puncak *Bragg* nuklir. Jika berkas tidak terpolarisasi maka struktur faktor

nuklir $S(Q)$ dan magnetik $S_M(Q)$ dijumlahkan sebagai berikut [1]:

$$S_{tot}(Q) = S(Q) + S_M(Q) \sin^2 \alpha$$

Dimana α adalah sudut antara vektor magnetisasi M dan vektor hamburan Q . Persamaan $S_M(Q)$ mirip dengan

$$S(Q) = \frac{1}{N} \left| \sum_i^N b_i \exp(iQ \cdot r_i) \right|^2$$

(penjumlahan dilakukan atas semua atom, r_i posisi atom i , b_i panjang hamburan atau amplitudo hamburan atom i), tetapi b_i diganti dengan besaran $p_i(Q) = A_i f_i^M(Q)$ dimana A_i sebanding dengan momen magnetik atom i dan $f_i^M(Q)$ adalah faktor bentuk magnetik. Untuk difraksi serbuk koefisien $\sin^2 \alpha$ digantikan dengan nilai rata-ratanya, yakni $2/3$. Sedangkan intensitas hamburan pada eksperimen difraksi neutron berbanding lurus dengan $I_0 N S_{tot}(Q)$ dimana I_0 adalah intensitas berkas datang dan N adalah jumlah total atom di dalam kristal.

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) – BATAN memiliki tiga difraktometer neutron yaitu difraktometer neutron serbuk (*DN1*), difraktometer empat sumbu/tekstur (*DN2*) dan difraktometer neutron serbuk resolusi tinggi (*DN3*). Dua instrumen pertama dipasang di dalam ruang eksperimen reaktor (*XHR*) sedangkan yang terakhir di ruang pemandu neutron (*NGH*).

Penjelasan lengkap mengenai spesifikasi masing-masing peralatan dapat dilihat pada publikasi terdahulu [2,3]. Pada dasarnya semua difraktometer dapat digunakan untuk memperoleh pola difraksi bahan uji. Tetapi sebagaimana namanya, *DN3* memiliki resolusi yang lebih tinggi sehingga dapat memisahkan puncak difraksi yang berdekatan dengan baik. Daya tembus neutron yang tinggi memudahkan melakukan eksperimen pada suhu rendah menggunakan *cryostat* maupun suhu tinggi menggunakan pemanas.

Sejak Januari 2007 telah dilakukan beberapa modifikasi yang terkait dengan kinerja difraktometer neutron *DN3*. Di mulai dari penggantian komputer, pengalihan dari sistem kontrol alternatif kembali kepada sistem RIGAKU yang pernah digunakan sebelumnya dan di set ulang monokromator. Sampai saat ini, selain sistem pencacahan detektor utama, sistem operasi difraktometer neutron *DN3* telah dapat menggunakan kembali sistem RIGAKU. Pengukuran ulang efisiensi dan kalibrasi panjang gelombang telah dilakukan sebagai karakterisasi awal peralatan.

Pada makalah ini akan ditampilkan hasil percobaan difraktometer *DN3* menggunakan bahan magnetik MnO dan MnF_2 di atas dan di bawah suhu *Neel* masing-masing bahan untuk melihat kinerja peralatan difraktometer neutron terutama difraktometer *DN3* dalam mengamati struktur magnetik bahan setelah mengalami modifikasi. Selanjutnya dilakukan analisis Rietveld pada pola difraksi yang diperoleh dalam suhu ruang. Kemudian ditampilkan juga hasil pengukuran pola difraksi bahan MnO pada suhu rendah yang diperoleh menggunakan peralatan difraktometer *DN1* sebagai pembandingan.

METODE PERCOBAAN

Bahan yang digunakan dalam percobaan ini adalah *Manganese Oxide* (MnO) dan *Manganese Fluoride* (MnF_2) yang diperoleh secara komersial dari Aldrich. MnO memiliki struktur kristal tipe *rock salt* dan bersifat paramagnetik di atas 120 K. Di bawah suhu *Neel* tersebut momen magnetiknya tersusun secara antiferomagnetik. MnF_2 memiliki struktur kristal *rutile* tetragonal dan bersifat antiferomagnetik di bawah suhu *Neel* 75K. Tetapi karena perbedaan tipe strukturnya, maka pola difraksinya juga berbeda.

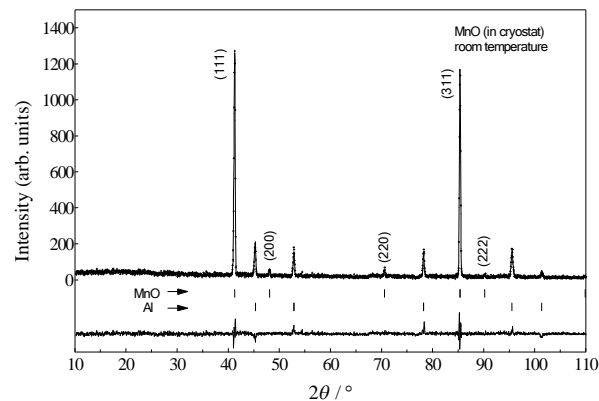
Cuplikan dimasukkan ke dalam wadah vanadium dan dipasang di dalam cryostat. Pengukuran pola difraksi dilakukan menggunakan peralatan difraktometer neutron

serbuk resolusi tinggi (*HRPD, DN3*) yang terdapat di PTBIN-BATAN dengan panjang gelombang 1,8216 Å. Data difraksi dikumpulkan pada sudut 2θ antara $2,5^\circ$ hingga $157,5^\circ$ dengan langkah $0,05^\circ$ dan pengukuran berlangsung selama lebih kurang 24 jam untuk memperoleh satu pola difraksi. Pengukuran dilaksanakan pada suhu ruang dan suhu rendah 30K.

Kemudian data difraksi neutron yang diperoleh dengan *DN3* dianalisis dengan metode *Rietveld* menggunakan program RIETAN2000 [4]. Sebagai pembandingan dilakukan juga pengukuran cuplikan MnO pada suhu 10K menggunakan peralatan difraktometer neutron *DN1*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 1 memperlihatkan hasil pengukuran difraksi cuplikan MnO di dalam cryostat pada suhu ruang dan hasil *refinement* menggunakan program RIETAN2000. Sebagaimana dilihat pada Gambar 1, selain puncak *Bragg* dari MnO terdapat juga puncak difraksi yang merupakan kontribusi aluminium yang berasal dari pemegang wadah vanadium di dalam cryostat. Untuk menghilangkan kontribusi ini diperlukan *setting* posisi cuplikan di dalam cryostat yang lebih baik menggunakan misalnya film polaroid. *Refinement* pola difraksi dilakukan terhadap kedua fasa ini. Parameter hasil *refinement* diperlihatkan dalam Tabel 1.



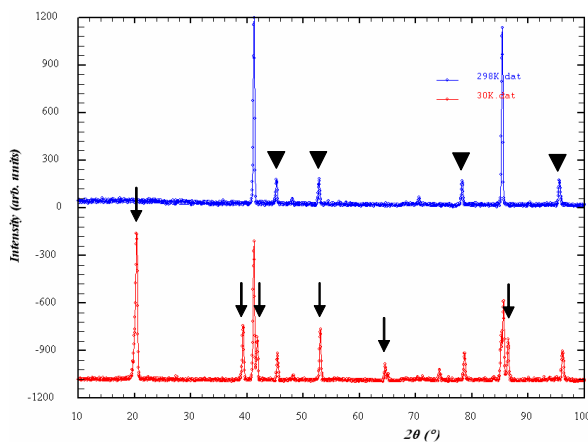
Gambar 1. *Refinement Rietveld* menggunakan data difraksi neutron dari cuplikan MnO pada suhu ruang di dalam cryostat. Titik-titik merupakan data dan garis melalui titik-titik tersebut adalah hasil dari *refinement*. Posisi puncak *Bragg* dari MnO dan aluminium ditunjukkan sebagai garis vertikal pendek. Pada bagian bawah diperlihatkan perbedaan antara data dan pola hasil perhitungan.

Pada Gambar 2 diperlihatkan perbandingan hasil pengukuran difraksi cuplikan MnO di dalam *cryostat* pada suhu ruang dan 30K. Pada suhu rendah terlihat bahwa puncak di sekitar sudut 41° dan 85° intensitasnya menurun dan muncul puncak baru di sampingnya (*splitting*). Selain itu ada pula tambahan puncak difraksi *Bragg* baru disekitar 20° , 39° dan 65° . Selain itu terdapat juga puncak difraksi kontribusi aluminium yang

Tabel 1. Parameter struktur MnO dan Al diukur pada suhu ruang. $R_{wp}=19.66\%$, $R_p=14.26\%$, $R_e=16.79\%$, *Goodness of fit*, $R_{wp}/R_e=1.1704$. (MnO) Grup ruang: Fm-3m (A-225); $a=b=c=4.44355(37)\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $R_i=7.57\%$, $R_f=11.90\%$. (Al) Grup ruang: Fm-3m (A-225); $a=b=c=4.07060(41)\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $R_i=19.83\%$, $R_f=11.24\%$

Atom	g	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
Mn	1.0	0	0	0	0.00479 (134)
O	1.0	0.5	0.5	0.5	0.00500 (103)
Al	1.0	0	0	0	0.00828(205)

ditunjukkan dengan tanda panah. Di sekitar sudut 53° , puncak *Bragg* yang baru berimpit dengan puncak dari aluminium. Hal ini diamati dari peningkatan nilai intensitas puncak ini dibandingkan dengan nilai intensitas puncak difraksi aluminium lainnya.

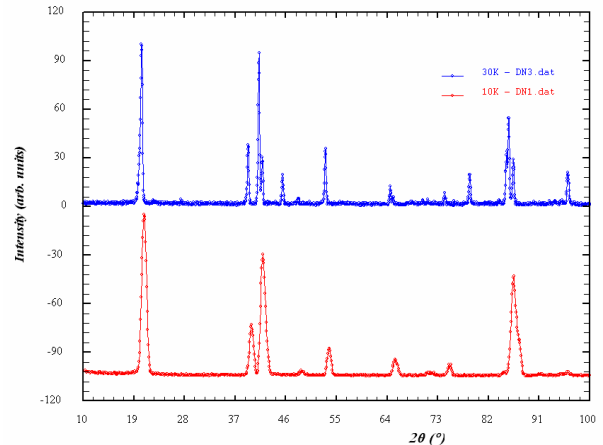


Gambar 2. Pola difraksi cuplikan MnO pada temperatur ruang (atas) dan 30K (bawah). Tanda (▼) menunjukkan kontribusi dari aluminium. Pada temperatur rendah terlihat kemunculan puncak splitting dan puncak magnetik yang ditunjukkan dengan tanda panah

Penelitian sebelumnya [5] memperlihatkan bahwa kisi magnetik di bawah suhu *Neel* menjadi dua kali kisi satuan kristal pada ketiga sumbunya. Selain itu, terdapat reduksi dari simetri kubik pada suhu ruang yang diketahui dari adanya *splitting* terhadap refleksi kubik bila cuplikan didinginkan di bawah suhu *Neel*. *Splitting* sistematis ini berkorespondensi dengan kisi yang terdistorsi secara rombohedral sepanjang sumbu unik tertentu [5,6].

Selanjutnya akan diperlihatkan kualitas data difraksi yang diperoleh dengan peralatan difraktometer neutron serbuk resolusi tinggi (DN3). Pada Gambar 3 diperlihatkan perbandingan pola difraksi neutron dari cuplikan MnO pada suhu rendah yang diperoleh menggunakan peralatan difraktometer neutron DN3 dan DN1 yang juga dimiliki oleh PTBIN-BATAN. Karena peralatan DN3 memiliki resolusi yang lebih tinggi dibandingkan DN1, maka *splitting* puncak difraksi yang terjadi di sekitar sudut 41° , 65° dan 85° dapat diamati dengan lebih jelas seperti terlihat di dalam gambar. Hal ini tentu akan memberikan informasi yang lebih akurat pada saat menentukan struktur

magnetik di bawah suhu *Neel*. Walaupun kekurangan DN3 adalah memerlukan waktu yang lebih lama untuk memperoleh satu pola difraksi dibandingkan dengan DN1 yang memiliki fluks neutron yang lebih tinggi. Untuk cuplikan yang tidak terlalu memerlukan resolusi tinggi, pengukuran pola difraksi neutron dapat dilakukan dengan menggunakan peralatan DN1.



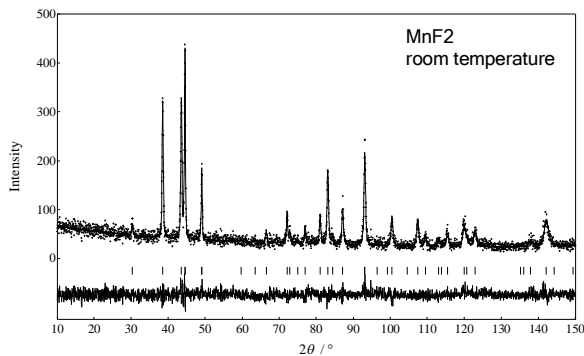
Gambar 3. Pola difraksi neutron cuplikan MnO pada suhu rendah di dalam cryostat yang diambil menggunakan peralatan difraktometer neutron DN3 (atas) dan difraktometer neutron DN1 (bawah). Pada pola difraksi yang diambil menggunakan DN3 terlihat juga puncak difraksi yang merupakan kontribusi dari aluminium

Untuk mengamati lebih jauh kemampuan difraktometer neutron DN3 dalam pengamatan struktur magnetik telah dilakukan pengukuran pola difraksi pada cuplikan MnF_2 yang juga memiliki struktur magnetik antiferomagnetik di bawah suhu *Neel*. Gambar 4 memperlihatkan hasil pengukuran pola difraksi cuplikan MnF_2 pada suhu ruang dan hasil *refinement* menggunakan metode *Rietveld*. Pengukuran dilakukan hanya di dalam wadah vanadium yang diletakkan pada goniometer cuplikan tanpa menggunakan cryostat. Parameter struktur hasil *refinement* ditunjukkan dalam Tabel 2.

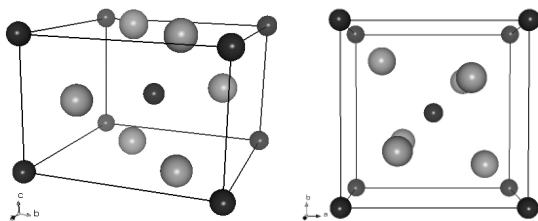
Tabel 2. Parameter struktur MnF_2 diukur pada suhu ruang. Grup ruang: P42/mnm; (A-136, tetragonal) $a=b=4.87530(38)\text{\AA}$, $c=3.30840(31)\text{\AA}$, $R_{wp}=15.99\%$, $R_p=12.38\%$, $R_e=14.91\%$, *Goodness of fit*, $R_{wp}/R_e=1.0725$, $R_i=11.43\%$, $R_f=7.58\%$.

Atom	g	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
Mn	1.0	0	0	0	0.00687 (170)
F	1.0	0.30401(42)	0.30401(42)	0	0.01243 (84)

Pada gambar 5 diperlihatkan gambar skematik dan perspektif dari stuktur kristalografi MnF_2 yang diperoleh dari parameter struktur hasil *refinement*. Gambar ini diperoleh menggunakan program VICS dengan memasukkan data input RIETAN (*.ins) yang telah diperbaharui dengan nilai hasil *refinement* terakhir.



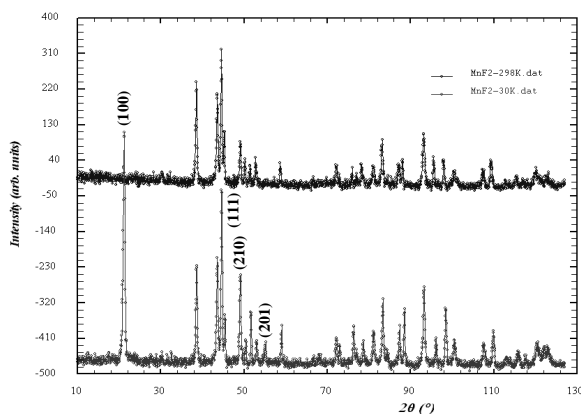
Gambar 4. Refinement Rietveld menggunakan data difraksi neutron dari cuplikan MnF_2 pada suhu ruang.



Gambar 5. Struktur kristalografi cuplikan MnF_2 secara skematik (kiri) dan perspektif (kanan) bila dilihat pada bidang-ab. Bola beradius kecil dan besar masing-masing menunjukkan atom Mn dan atom F

Gambar 6 memperlihatkan hasil pengukuran pola difraksi neutron dari cuplikan MnF_2 pada suhu ruang dan suhu rendah di dalam cryostat. Bila dibandingkan data pada suhu ruang dengan Gambar 4 yang diperoleh tanpa menggunakan *cryostat* yakni ada beberapa puncak difraksi tambahan yang merupakan kontribusi dari aluminium dan juga dari impuritas lainnya. Pola difraksi pada suhu 30K sedikit berbeda dengan hasil pada MnO , yaitu tidak terlihat adanya *splitting* puncak difraksi sebagaimana pada MnO . Untuk beberapa puncak difraksi yang bersesuaian seperti pada sudut 45° dan 49° , intensitas relatif meningkat dengan turunnya suhu. Selain itu pada suhu rendah juga diamati adanya puncak baru di sekitar sudut 21° dan 55° .

Penelitian lain [7] menjelaskan bahwa di bawah suhu *Neel*, puncak magnetik superkisi dapat diamati dan



Gambar 6. Pola difraksi cuplikan MnF_2 pada temperatur ruang (atas) dan 30K (bawah) di dalam *cryostat*

diindeks dengan simetri tetragonal induk. Karena kontribusi magnetik dapat diindeks dengan simetri kristalografi, maka kisi satuan magnetik memiliki dimensi yang sama dengan sel satuan kimia [8]. Hasil penentuan bidang difraksi memanfaatkan program RIETAN2000 dengan memasukkan grup ruang $P4$ ($A-75$) sistem kristal tetragonal memperlihatkan bahwa puncak pada sudut $21,54^\circ$ merupakan refleksi bidang (100), sudut $44,92^\circ$ merupakan refleksi bidang [111], sudut $49,41^\circ$ refleksi bidang [210], dan sudut $55,36^\circ$ refleksi bidang [201]. Puncak Bragg magnetik [100] dan [201] muncul sebagai puncak baru sedangkan puncak magnetik [111] dan [210] berimpit dengan puncak Bragg nuklir.

KESIMPULAN

Telah diperlihatkan hasil pengukuran pola difraksi neutron dari cuplikan MnO dan MnF_2 pada suhu ruang dan suhu rendah 30K yang diperoleh menggunakan peralatan difraktometer neutron serbuk resolusi tinggi *DN3*. Karena kedua bahan tersebut bersifat antiferomagnetik di bawah suhu *Neel*, maka pada kedua pola difraksi yang diperoleh pada suhu 30 K dapat diamati munculnya puncak Bragg baru yang merupakan kontribusi dari struktur magnetik dan beberapa refleksi magnetik lainnya yang berimpitan dengan puncak nuklir. Telah diperlihatkan juga bahwa dengan resolusi yang tinggi, *splitting* refleksi magnetik pada pola difraksi cuplikan MnO suhu 30K dapat diamati lebih jelas. Hasil ini memperlihatkan bahwa peralatan difraktometer neutron serbuk resolusi tinggi *DN3* telah dapat digunakan kembali untuk penelitian bahan. Untuk mengamati struktur magnetik yang tidak memerlukan resolusi tinggi, difraktometer *DN1* dapat dimanfaatkan.

DAFTARACUAN

- [1]. J.R.D. COPLEY, *The Fundamentals of Neutron Powder Diffraction*, NIST Special Publication 960-2, USA, (2001)
- [2]. A. FAJAR, T.H. PRIYANTO, E. SANTOSO, H. MUGIRAHARDJO, N. SUPARNO, A. PURWANTO, *Neutron News*, **18** (2007) 13
- [3]. M.R. MUSLIH, SUTIASO, YATNO, N. SUPARNO, SAIRUN, *Neutron News*, **18** (2007) 19
- [4]. F.IZUMI, T. IKEDA, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198
- [5]. H. SHAKED, J. FABER Jr., L. HITTERMAN, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 11901
- [6]. A.L. GOODWIN, M.G. TUCKER, M.T. DOVE, D.A. KEEN, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 047209
- [7]. P. DUFEK, K. SCHWARZ, P. BLAHA, *Phys. Rev. B*, **17** (1993) 12672
- [8]. A. PURWANTO, *submitted*